

ЛИТЕРАТУРА

1. Титов В. М., Фадеев Ю. П., Титова И. С. Докл. АН СССР, 1968, 5, 180.
2. Титов В. М., Швецов Г. А. ФГВ, 1980, 16, 5, 47.
3. Жариков П. Ф., Немчинов И. В., Цикулин М. А. ПМТФ, 1967, 1, 31.
4. Кирко В. И., Чистяков В. П., Швецов Г. А. Изв. СО АН СССР. Сер. техн. наук, 1982, 2, 8.
5. Лобанов В. Ф., Фадеев Ю. П. ФГВ, 1974, 10, 1, 119.
6. Цикулин М. А., Попов Е. Г. Излучательные свойства ударных волн в газах.— М.: Наука, 1977.
7. Пряхин Г. В., Титов В. М., Швецов Г. А. ПМТФ, 1971, 3.
8. Загуменнов А. С. и др. ПМТФ, 1969, 2, 79.
9. Стадниченко И. А., Титов В. М. и др. ФГВ, 1982, 18, 3.
10. Сильвестров В. В., Урушкин В. П.— В кн.: Динамика сплошной среды. Вып. 7.— Новосибирск, 1971.
11. Рождественский Б. Л., Яненко Н. Н. Системы квазилинейных уравнений.— М.: Наука, 1978.
12. Тено J., Sonju O. K. Techn. Rep. AFAPL-TR 74-78, 1974.
13. Чистяков В. П.— В кн.: Динамика сплошной среды. Вып. 29.— Новосибирск, 1977.
14. Титов В. М., Швецов Г. А. ФГВ, 1970, 6, 3, 401.

*Поступила в редакцию 14/IV 1987,
после доработки — 30/VII 1987*

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ УЛЬТРАДИСПЕРСНОЙ АЛМАЗНОЙ ФАЗЫ

*В. Ф. Анисичкин, И. Ю. Мальков
(Новосибирск)*

Свойства относительно крупных кристаллов алмаза, в том числе при высоких давлениях и температурах, достаточно полно изучены [1—3]. Метастабильное состояние алмаза в известных пределах устойчиво. В работе [4] приведены результаты исследований ультрадисперсных порошков алмаза методами рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии. В настоящей работе исследуется термодинамическая устойчивость таких ультрадисперсных алмазов (УДА).

Рассмотрим одиночный, бездефектный кристалл алмаза, находящийся в контакте с другой фазой углерода — графитом. Так как температура Дебая Θ алмаза высока ($\Theta = 2230$ К [5]), воспользуемся приближением Дебая, которое при низких температурах ($T \ll \Theta$) достаточно хорошо описывает термодинамические свойства твердого тела. Согласно [2], полная энергия фононов в решетке алмаза

$$E = 3 \int_0^{\infty} D(\omega) n(\omega) \hbar \omega d\omega$$

или по Дебаю

$$E \approx 58,5N(T/\Theta)^3 kT, \quad T \ll \Theta. \quad (1)$$

Здесь $D(\omega)$ — функция плотности фононных состояний; $n(\omega)$ — функция распределения фононов по частотам.

В дальнейшем рассматриваем только фононы с высокой энергией (коротковолновые фононы). По Дебаю, число фононов в кристалле, имеющих энергию $\hbar\omega$ и выше, будет

$$n_{\phi} = 9N \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_x^{\infty} \frac{x^2}{e^x - 1} dx, \quad x = \frac{\hbar\omega}{kT}.$$

Учитывая, что в данном случае $e^x \gg 1$, получим

$$n_{\phi} \approx 9N \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \frac{x^2}{e^x}. \quad (2)$$

Так как рассматриваются бездефектные частицы алмаза при $T \ll \Theta$, можно считать [2], что время установления в них термодинамического равновесия $\tau \approx l/v_s$, где l — размер частицы; $v_s \approx 10$ км/с — скорость звука в алмазе. Приблизительно $l \approx 2\sqrt[3]{N} \text{ \AA}$, а $\tau \approx 2\sqrt[3]{N} 10^{-14}$ с. Тогда число фононов, приобретающих в течение 1 с энергию $\hbar\omega$ и выше, находим по выражению $\eta = n_{\text{ф}}/\tau$. Пусть энергия фонона $\hbar\omega$ (обозначим ее $\epsilon_{\text{вых}}$) так велика, что при поглощении атомом углерода, находящимся у границы раздела фаз, ее достаточно для разрыва связи в решетке алмаза и перехода атома в более стабильную фазу углерода — графит. Поскольку число атомов, находящихся на поверхности кристалла алмаза, близкого к сферической форме, $N_{\text{пов}} \approx 5N^{2/3}$, то в течение секунды покинет решетку алмаза число атомов

$$\Delta N \approx 2 \cdot 10^{15} \sqrt[3]{N} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \frac{x^2}{e^x}.$$

Отсюда получаем дифференциальное уравнение распада алмазной частицы

$$-\frac{dN}{dt} = A\sqrt{N}, \quad (3)$$

$$A = 2 \cdot 10^{15} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \frac{x^2}{e^x}. \quad (4)$$

Решение (3) приводит к следующему закону распада ультрадисперсной частицы алмаза:

$$N = \left(N_0^{2/3} - \frac{2}{3} At\right)^{3/2}, \quad (5)$$

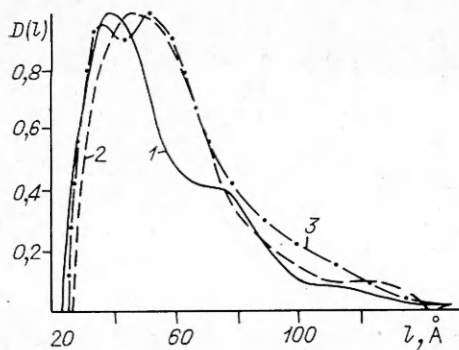
где N_0 — начальное число атомов в кристалле; t — время в секундах. Энергия кристалла, согласно (1), пропорциональна числу атомов, поэтому при уменьшении их с N_0 до некоторого N_k (всей энергии единичного кристалла) будет уже недостаточно для сообщения в результате флуктуации даже одному атому энергии, необходимой для выхода из решетки алмаза. Из сказанного следует связь между энергией выхода $\epsilon_{\text{вых}}$ и конечным устойчивым числом атомов N_k в изолированном кристалле

$$\epsilon_{\text{вых}} \approx 58,5 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 kT \cdot N_k. \quad (6)$$

В окружающей же алмазный кристалл среде — графите — скорость звука значительно меньше, а структура ее сильно разупорядочена и, следовательно, существенно больше время установления термодинамического равновесия или появления флуктуаций в системе алмаз — графит в целом. С другой стороны, хотя и более редкое, чем в алмазе, появление высокоэнергетических фононов в графите с импульсом, направленным в алмазную фазу, может переводить атомы углерода в структуру алмаза.

Таким образом, частицы алмаза, имеющие размер больше критического для данной температуры и граничащие с графитом, будут со временем распадаться. В свою очередь, меньшие частицы могут расти как за счет перехода атомов из решетки графита в решетку алмаза, так и за счет энергетически выгодного объединения частиц, находящихся в близком контакте.

На рисунке приведены полученные методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей распределения частиц алмаза по размерам. Видно, что не существуют частицы с размерами менее 25 Å. Если это



не является следствием способа очистки УДА и методики измерений, то наличие минимального размера частиц может быть, в принципе, объяснено как результат равновесия описанных выше противоположно направленных процессов.

Необходимо отметить также, что полученные выше результаты описывают термодинамическую устойчивость единичного, бездефектного кристалла, включенного в решетку графита. В реальном продукте, кроме алмазной и графитовой фаз углерода, присутствует аморфный углерод, а также до 15 % различных примесей. Кроме того, из [4] следует, что частицы алмаза содержат большое количество пор и имеют рыхлую поверхность. Все это значительно усложняет картину, о чем, в частности, свидетельствуют приведенные ниже результаты.

Исследование УДА, выделенных из продукта в различные моменты времени, показало, что распределение по размерам частиц УДА в продукте изменяется со временем. На рисунке кривая 1 соответствует распределению по размерам частиц алмаза, выделенных из продукта через 1,5 ч после его получения, 2 — через 24 ч, 3 — распределение частиц УДА, выделенных из продукта, который 100 ч находился при температуре жидкого азота. Видно, что несколько возрос со временем минимальный размер частиц, возможно, за счет роста из графитовой фазы. Также, возможно, за счет объединения решеток сросшихся частиц алмаза увеличилось число более крупных частиц размером $\sim 40-50 \text{ \AA}$.

Известно [1], что температура начала заметной графитизации природных и синтетических алмазов составляет $\sim 1800-2300 \text{ K}$. Температура графитизации ультрадисперсного алмаза, находящегося в контакте с графитом, может отличаться. Получено, что первоначально содержащий 74 % УДА продукт после прокаливании в течение 30 мин в вакууме при $\sim 1300 \text{ K}$ содержал 66 % УДА (для удаления летучих примесей перед прокаливанием продукт 2 ч сушился на воздухе при $T \sim 450 \text{ K}$). Используя эти данные, а также формулы (4) — (6), можно оценить величину энергетического барьера; получается $\varepsilon_{\text{вых}} \sim 5,6 \text{ эВ}$. Для сравнения отметим, что энергия связи между атомами углерода в кристалле алмаза равна 7,3 эВ [2].

Таким образом, видно, что ультрадисперсные порошки алмаза являются сложными объектами исследования и их свойства значительно отличаются от алмазов, исследовавшихся ранее. Полученные в данной работе результаты позволяют понять некоторые качественные особенности поведения УДА при различных температурах. Расчеты дают возможность оценить размеры относительно устойчивых частиц алмаза, а также величину энергетического барьера для перехода алмаз — графит.

ЛИТЕРАТУРА

1. Курдюмов А. В., Пилянкевич А. Н. Фазовые превращения в углероде и нитриде бора. — Киев: Наук. думка, 1978.
2. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. — М.: Наука, 1978.
3. Анисичкин В. Ф. ФГВ, 1984, 20, 1, 77.
4. Ставер А. М., Губарева И. В. и др. ФГВ, 1984, 20, 5, 100.
5. Таблицы физических величин. Справочник/Под ред. И. К. Киоина. — М.: Атомиздат, 1976.

Поступила в редакцию 21/1 1987

ТЕРМОДИНАМИКА ПРЕВРАЩЕНИЯ ГРАФИТ — АЛМАЗ

В. В. Даниленко
(Челябинск)

Термодинамика фазового превращения графита в алмаз представляет интерес в связи с исследованиями по динамическим методам синтеза алмаза. При этом необходимо знать разность термодинамических потенциалов графита и алмаза ($\Delta\Phi = \Phi_a - \Phi_r$, $\Phi = E - TS + pv =$